

PAT-NO: JP02000133245A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000133245 A

TITLE: ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY
AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
USING THIS
AS POSITIVE ELECTRODE

PUBN-DATE: May 12, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKANISHI, NAOYA	N/A
SATO, KOICHI	N/A
INOMATA, HIDEYUKI	N/A
FUJIWARA, KAZUTADA	N/A
YONEZU, IKURO	N/A
NISHIO, KOJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10308316

APPL-DATE: October 29, 1998

INT-CL (IPC): H01M004/02, H01M004/62 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance conductivity, decrease voltage drop caused by internal resistance, and provide a battery with high capacity and high output by arranging a positive active material, a conductor made of carbon

fibers, and a binder on a current collector to form an electrode.

SOLUTION: In this electrode 18, preferably, carbon fibers are made of fibrous graphite, the diameter of carbon fibers is 1-15 μm , the length is 20-100 μm , and when the total amount of a positive active material, a conductor, and a binder is 100 wt.%, the amount of the conductor is 1-10 wt%. Since the conductor 12 is fibrous, the contact surface area with a positive active material 10 and a current collector 16 is made larger compared with a granular conductor. Since the carbon fibers coming in contact with the current collector 16 are bent between the positive active materials 10 and extended to the surface of the electrode 18, sufficient current paths are produced even in the positive active material 10 not directly coming in contact with the current collector 16. The conductivity of the positive electrode is enhanced, voltage drop caused by internal resistance is decreased, and stable, high output is obtained even at high current.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-133245
(P2000-133245A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	C 5 H 0 0 3
	4/62		Z 5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-308316

(22)出願日 平成10年10月29日(1998.10.29)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 中西 直哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 佐藤 広一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100066728

弁理士 丸山 敏之 (外2名)

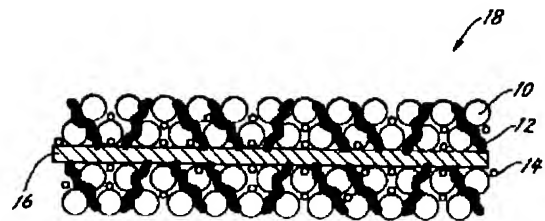
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極及びこれを正極として用いた非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 導電性を向上させ、内部抵抗による電圧降下の小さい非水電解質二次電池用電極と、これを正極として用い、高容量化及び高出力化を達成した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池用電極18は、導電剤12として炭素繊維を用いる。炭素繊維として、繊維状の黒鉛を挙げることができる。また、非水電解質二次電池は、上記電極18を正極として使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質(10)、導電剤(12)及び結着剤(14)を集電体(16)の上に配置して構成される非水電解質二次電池用の電極において、導電剤(12)は炭素繊維であることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。

【請求項2】 炭素繊維は、繊維状の黒鉛からなる請求項1に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項3】 炭素繊維の繊維径は、1～15 μm である請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項4】 炭素繊維の繊維長は、20～100 μm である請求項1乃至請求項3の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項5】 正極活物質(10)、導電剤(12)及び結着剤(14)の合計量を100重量%としたとき、導電剤(12)は1～10重量%である請求項1乃至請求項4の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極(18)を正極として用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の正極として用いられる電極と、これを正極として使用した非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、電池電圧やエネルギー密度が高く、サイクル特性に優れ、小型化、薄型化が可能であるため、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器や携帯電話などの電源として期待されている。

【0003】非水電解質二次電池は、リチウムの複合酸化物などの正極と、リチウムイオンの可逆的な吸蔵・放出が可能な材料の負極との間にセパレータを介在させて、電解液と共に容器に収容したものである。非水電解質二次電池の正極は、正極活物質と導電剤、結着剤を有機溶剤中で混合し、得られたスラリーを集電体に塗布した後、乾燥させて作製することができる。正極活物質として使用されるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのリチウム複合酸化物は電気抵抗が大きいので、上述のように導電剤を添加することにより、正極内の導電性の向上を図っている。特開平9-171816号公報には、導電剤として、顆粒状に造粒されたアセチレンブラック、ケッチェンブラックが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】電極(18)に顆粒状の導電剤(12)を使用した場合、図2に示すように、導電剤(12)は正極活物質(10)の間に点在した状態にある。このた

め、正極活物質(10)と集電体(16)、特に集電体(16)から離れた位置にある正極活物質(10)と集電体(16)との間で電流のパスを十分に確保することができず、正極の内部抵抗による電圧降下($IR + loss$)が大きくなる問題があった。とりわけ放電時の電流値が高くなると、この内部抵抗によって放電容量は大きく低下して、電池の出力特性が悪化する。従って、非水電解質二次電池のさらなる高容量化、高出力化を達成するには、正極における導電性の向上を図る必要がある。

【0005】本発明の目的は、導電性を向上させ、内部抵抗による電圧降下を小さくできる非水電解質二次電池用電極と、これを正極として用い、高容量化及び高出力化を達成した非水電解質二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の非水電解質二次電池用電極(18)は、導電剤(12)として繊維状の炭素(以下「炭素繊維」という)を用いるものである。また、本発明の非水電解質二次電池は、導電剤(12)として炭素繊維を用いた電極(18)を正極として使用するものである。

【0007】

【作用及び効果】導電剤(12)は繊維状であるから、顆粒状の導電剤に比べて、正極活物質(10)、集電体(16)との接触面積はいずれも大きくなる。また、図1に示すように、集電体(16)と接触した炭素繊維(12)は、正極活物質(10)の間を曲折しながら電極(18)の表面まで延びるから、集電体(16)と直接接合していない正極活物質(10)との間でも十分な電流パスを確保できる。その結果、正極の導電性を向上させて、内部抵抗による電圧降下を小さくすることができる。従って、これを正極として使用した非水電解質二次電池は、高電流でも安定した高い出力特性を得ることができ、高容量化、高出力化を図ることができる。なお、本発明では、導電剤材料として炭素を使用するが、その理由は、他の導電性金属(例えば銅)を繊維状に加工して使用した場合には、組立時又は使用時に金属繊維の端がセパレータなどを突き破る虞れがあるためである。

【0008】

【発明の実施の形態】正極活物質(10)として、例えば、平均粒径約5～30 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、マンガン酸リチウム(LiMnO_2)などのリチウム複合酸化物や、酸化ニオブウム、酸化バナジウムを用いることができる。また、結着剤(14)として、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いることができる。

【0009】導電剤(12)に使用される炭素繊維として、繊維状に形成された黒鉛を例示することができる。炭素繊維は、例えば、樹脂を燃焼させて作製される。炭素繊維は、繊維径が1～15 μm のものを使用することが望

ましい。繊維径が $1\mu\text{m}$ よりも小さくなると十分な電流パスを確保することが困難になり、一方、繊維径が $15\mu\text{m}$ を越えると、正極中に配置される導電剤(12)がまばらになり、正極全体として十分な導電性を確保することが困難になるためである。また炭素繊維は、繊維長が $20\sim 100\mu\text{m}$ のものを使用することが望ましい。繊維長が $20\mu\text{m}$ よりも短いと、集電体(16)と正極活物質(10)との間で十分な電流パスを確保することが困難になるためであり、一方、 $100\mu\text{m}$ を越えると、電極製造過程にて、炭素繊維どうしが絡み合う結果、十分な電流パスを確保することが困難になるためである。導電剤の含有量は、正極活物質(10)、導電剤(12)及び結着剤(14)の合計量を $100\text{重量}\%$ としたとき、 $1\sim 10\text{重量}\%$ とすることが望ましい。導電剤(12)の含有量が $1\text{重量}\%$ よりも少ないと、十分な導電性を確保することが困難になり、 $10\text{重量}\%$ を越えると、充放電に直接関与しない導電剤(12)が多くなりすぎて、高容量化、高出力化を達成する上で好ましくないからである。

【0010】正極は、結着剤(14)を有機溶剤(例えばn-メチル-2-ピロリドン)に溶かし、正極活物質(10)と導電剤(12)を混合して分散させてスラリーを調製し、得られたスラリーを、テープキャスト法やドクターグレード法によって金属箔(例えばアルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの箔)の上に塗布し、乾燥させることによって得られる。その後、必要に応じて、所定の寸法、形状に加工し、正極リードなどを取り付ければよい。なお、正極の製法等は、これに限定されるものではない。

【0011】作製された電極(18)を正極として、負極、セパレータ及び電解液と共に容器に収容して、非水電解質二次電池が作製される。例えば、円筒状電池の場合には、正極と負極をセパレータを介して対向するように渦巻き状に巻回して円筒状の容器に収容し、電解液を充填する。

【0012】

【実施例】実施例1

正極材料に含まれる導電剤の量を種々変えた発明例と比較例の供試電池を作製し、それらの出力特性を比較した。なお、発明例とは、導電剤に炭素繊維を用いた電池であり、比較例とは、導電剤に炭素顆粒を用いた電池である。発明例及び比較例の供試電池は、以下の要領にて作製した。

【0013】発明例の供試電池に使用した正極材料は、

次の通りである。

正極活物質： LiCoO_2 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)

導電剤：繊維径 $5\mu\text{m}$ 、繊維長 $50\mu\text{m}$ の炭素繊維

結着剤：ポリフッ化ビニリデン(PVDF)

有機溶剤：n-メチル-2-ピロリドン(NMP)

集電体：アルミニウム箔(厚さ $30\mu\text{m}$)

【0014】上記正極材料について、正極活物質(10)、導電剤(12)及び結着剤(14)を表1に示す組成となるように秤量し、結着剤(14)を有機溶剤に溶かした後、正極活物質(10)と導電剤(12)を有機溶剤に混合してスラリーを得た。得られたスラリーをアルミニウム箔の上に塗布した後、乾燥させることにより、正極を作製した(図1参照)。

【0015】負極は、銅からなる厚さ $20\mu\text{m}$ の集電体に負極活物質(天然黒鉛)とバインダーの合剤を塗布したものを使用した。また、セパレータは、多孔性のポリエチレン、ポリプロピレンから作製した。

【0016】上記正極と負極とがセパレータを介して対向するように渦巻き状に巻回して円筒状容器に収容し、 LiPF_6 を 1M の割合で溶かした電解液を充填した。各電極には電極リードを接続し、表1に示すように、導電剤の含有量が異なる7種類の発明例1～7の供試電池を、夫々5個ずつ作製した。

【0017】比較例は、正極材料の導電剤に、平均粒径 10nm (比表面積 $930\text{m}^2/\text{g}$)の顆粒状のケッチェンブラックを使用し、表1に示す組成となるように、導電剤の含有量が異なる7種類の比較例1～7の供試電池を、夫々5個ずつ作製した。なお、導電剤以外は全て発明例と同じ条件である。

【0018】＜出力特性の測定＞発明例1～7及び比較例1～7の供試電池について、充電を行ない、 $1\text{C}(1.3\text{A})$ で放電させたときの放電容量を測定した。測定結果を表1の「 1C 放電容量」の欄に記している。 1C 放電後、再度充電を行ない、続いて $3\text{C}(3.9\text{A})$ で放電させたときの放電容量を測定した。測定結果を表1の「 3C 放電容量」の欄に記している。なお、発明例と比較例における放電容量の数値は、全て、5個の供試電池の測定値の平均値である。また、表1中、「放電容量比率」とは、 1C 放電容量に対する 3C 放電容量の比率を算出したものである。

【0019】

【表1】

No.	正極材料の組成			放電容量の測定結果		
	正極活性物質 (重量%)	導電剤 (重量%)	結着剤 (重量%)	1 C放電容量 (mAh)	3 C放電容量 (mAh)	放電容量比率 (%)
発明例1	94.5	0.5	5	1230	1140	92.7
" 2	94	1	5	1364	1340	98.2
" 3	92	3	5	1360	1340	98.5
" 4	90	5	5	1350	1335	98.9
" 5	87	8	5	1340	1320	98.5
" 6	85	10	5	1335	1320	98.9
" 7	84	11	5	1310	1225	93.5
比較例1	94.5	0.5	5	1240	1102	88.9
" 2	94	1	5	1360	1213	89.2
" 3	92	3	5	1361	1214	89.2
" 4	90	5	5	1353	1223	90.4
" 5	87	8	5	1342	1225	91.3
" 6	85	10	5	1332	1215	91.2
" 7	84	11	5	1308	1190	91.0

【0020】表1において、導電剤の含有量が同じ正極を用いた発明例と比較例の供試電池どうしを比較すると、発明例の方が高い放電容量比率を有していることがわかる。これは、炭素繊維を導電剤に用いることによって、顆粒状炭素を導電剤に用いた場合よりも正極の導電性が向上し、内部抵抗による電圧降下が小さくなったためと考えられる。

【0021】なお、発明例どうしの比較では、発明例2～6は、発明例1、7よりも優れた放電容量比率を示している。これは、導電剤が1重量%よりも少ない場合には導電作用が不十分であり、逆に10重量%を越えると、充放電に直接関与しない導電剤が正極に占める割合が多くなり、放電容量が低下したものと考えられる。従*

*って、導電剤(12)の含有量は1～10重量%が望ましい。

【0022】実施例2

導電剤(12)の炭素繊維について、繊維長を一定(全て50 μ m)とし、繊維径の種々異なる電極(18)を作製し、該電極(18)を正極とした供試電池(各5個)を用いて、前記と同様に出力特性を測定し、繊維径と放電容量との関係を調べた。なお、その他の条件については、実施例1の発明例4と同じである。炭素繊維の繊維径及び放電容量の測定結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

No.	導電剤の炭素繊維 繊維径(μ m)	1 C放電容量 (mAh)	3 C放電容量 (mAh)	放電容量比率 (%)
11	0.5	1342	1233	91.9
12	1	1345	1290	95.9
13	3	1341	1303	97.2
14	5	1350	1335	98.9
15	10	1343	1305	97.2
16	15	1348	1301	96.5
17	20	1346	1245	92.5

【0024】表2を参照すると、どの発明例も高い放電容量比率を示しているが、約95%以上の高い放電容量比率を確保するには、繊維径を1～15 μ mにすることがより好ましいといえる。

【0025】実施例3

導電剤(12)の炭素繊維について、繊維径を一定(全て50 μ m)とし、繊維長の種々異なる電極(18)を作製し、該

※電極(18)を正極とした供試電池(各5個)を用いて、前記と同様に出力特性を測定し、繊維長と放電容量との関係を調べた。なお、導電剤(12)の繊維長以外の条件は、実施例1の発明例4と同じである。炭素繊維の繊維長及び放電容量の測定結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

No.	導電剤の炭素繊維 繊維長(μ m)	1 C放電容量 (mAh)	3 C放電容量 (mAh)	放電容量比率 (%)
21	10	1346	1235	91.8
22	20	1352	1299	96.1
23	50	1350	1335	98.9
24	100	1343	1302	96.9
25	200	1351	1230	91.0

【0027】表3を参照すると、どの発明例も高い放電容量比率を示しているが、約96%以上の高い放電容量

★比率を確保するには、繊維長を20～100 μ mにすることがより好ましいといえる。

【0028】上記実施例から明らかなように、導電剤(12)に炭素繊維を用いることによって、非水電解質二次電池の出力特性を向上させることができる。これは、図1に模式的に示すように、繊維状の炭素が、正極活物質(10)と集電体(16)との電流パスとなって、正極の導電性が向上し、内部抵抗による電圧降下が小さくなったためである。

【0029】上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲

に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の正極を模式的に示す断面図である。

【図2】従来の正極を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

(10) 正極活物質

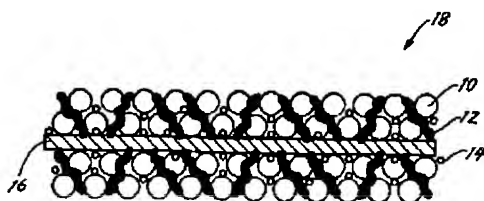
(12) 導電剤

(14) 結着剤

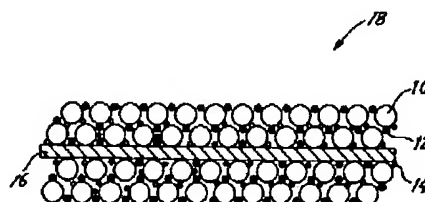
(16) 集電体

10 (18) 電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 猪俣 秀行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤原 一恭

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 BB04 BB05 BB11
BB15 BC02 BD02 BD04
5H014 AA02 AA04 EE02 EE05 EE07
EE08 EE10 HH01 HH06
5H029 AJ03 AJ06 AK02 AK03 AL07
AM01 AM02 AM03 AM07 BJ02
DJ07 DJ08 DJ15 EJ01 EJ04
EJ12 HJ01 HJ04 HJ05